

SILICONE-MODIFIED ACRYLIC RUBBER PARTICLE, SILICONE-MODIFIED ACRYLIC RUBBER TYPE GRAFT COPOLYMER PARTICLE, AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION**Publication number:** JP2000212231 (A)**Publication date:** 2000-08-02**Inventor(s):** MIYATAKE NOBUO; TAKIGAWA KAZUNORI; NAKAMORI DAISUKE; HAMAGUCHI SHIGEKI**Applicant(s):** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:****- International:** C08L51/06; C08F265/06; C08L51/00; C08F265/00; (IPC1-7): C08F265/06; C08L51/06**- European:****Application number:** JP19990013263 19990121**Priority number(s):** JP19990013263 19990121**Abstract of JP 2000212231 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain silicone-modified acrylic rubber particles used as an impact modifier capable of giving a thermoplastic resin composition improved in impact resistance and weather resistance by blending an acrylic rubber prepared by multistage copolymerization with a silicone rubber. **SOLUTION:** The particles are obtained by blending 10-99 wt.% acrylic rubber obtained by copolymerizing 65-99.8 wt.% (A) 1-12C alkyl acrylate or 4-12C alkyl methacrylate with 0.2-10 wt.% (B) polyfunctional monomer having at least two vinyl polymerizable groups in the molecule, 0-10 wt.% (C) monomer having a vinyl polymerizable group and a reactive silyl group in the molecule, and 0-15 wt.% (E) monomer having a vinyl polymerizable group copolymerizable therewith in several stages in which the rates of component B used are different from each other with 1-90 wt.% silicone rubber obtained by copolymerizing 70-99.9 wt.% (F) organosiloxane with 0-15 wt.% (G) polyfunctional silane compound, and 0-15 wt.% (H) silane compound having a vinyl polymerizable group or a mercapto group (the amounts of components G and H can not be simultaneously 0 and at least either of them is 0.1% or above).

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-212231

(P2000-212231A)

(43) 公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード*(参考)

C 0 8 F 265/06

C 0 8 F 265/06

4 J 0 0 2

C 0 8 L 51/06

C 0 8 L 51/06

4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平11-13263

(22) 出願日 平成11年1月21日(1999.1.21)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 宮武 信雄

兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-9-24

(72) 発明者 瀧川 和徳

兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-10-11

(72) 発明者 中森 大介

兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-10-17

(72) 発明者 濱口 茂樹

兵庫県宝塚市宝梅3-1-15

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコーン変性アクリルゴム粒子、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子および熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂の耐衝撃性改剤として、とくに低温下でより高い耐衝撃性を発現させるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子を得る。

【解決手段】 シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子を構成するシリコーン変性アクリルゴム粒子の構成成分であるアクリルゴムの製造の際に、アクリルゴム形成成分の重合を多段階で連続的に行ない、各段階で用いる分子内にビニル系重合性基を2つ以上有する多官能単量体の使用割合をかえる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a-1) アルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステル単量体またはアルキル基の炭素数が4～12のメタクリル酸アルキルエステル単量体65～99.8重量%、(a-2) 分子内にビニル系重合性基を2つ以上有する多官能単量体0.2～10重量%、(a-3) 分子内にビニル系重合性基と反応性シリル基とを有する単量体0～10重量%および(a-4) 単量体(a-1)、多官能単量体(a-2)および単量体(a-3)と共重合可能なビニル系重合性基を有する単量体0～15重量%からなるアクリルゴム形成成分を共重合してなるアクリルゴム10～99重量%および(B) (b-1) オルガノシロキサン70～99.9重量%、(b-2) 多官能シラン化合物0～15重量%および(b-3) ビニル系重合性基またはメルカプト基を有するシラン化合物0～15重量%((b-2)成分および(b-3)成分は同時に0重量%になることはなく、いずれかは0.1重量%以上である)からなるシリコンゴム形成成分を共重合してなるシリコンゴム1～90重量%からなるシリコン変性アクリルゴム粒子であって、アクリルゴム形成成分の共重合が多段階で行なわれ、かつ各段階で多官能単量体(a-2)の使用割合が異なることを特徴とするシリコン変性アクリルゴム粒子。

【請求項2】 請求項1記載のシリコン変性アクリルゴム粒子に、ビニル系単量体(c)をグラフト重合させてなるシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。

【請求項3】 シリコン変性アクリルゴム粒子の量が5～95重量%でビニル系単量体(c)の量が5～95重量%である請求項2記載のシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。

【請求項4】 ビニル系単量体(c)が、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、ハロゲン化ビニル系単量体、アクリル酸系単量体およびメタクリル酸系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項2または3記載のシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。

【請求項5】 熱可塑性樹脂100重量部に対して、請求項2記載のシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子1～150重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステルおよびポリフェニレンエーテル-ポリスチレン複合体よりな

る群から選ばれた少なくとも1種の樹脂である請求項5記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコン変性アクリルゴム粒子、該シリコン変性アクリルゴム粒子を用いてなる耐衝撃性、耐候性にすぐれたシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子および該シリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子と熱可塑性樹脂とからなる耐候性、耐衝撃性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂にゴム成分を含むグラフト共重合体粒子を配合して耐衝撃性を向上させることは、従来から広く行なわれている。ゴム成分としては、できるだけガラス転移温度(以下、T_gという)の低いものを用いることが耐衝撃性の発現に有利であるといわれている。実際、T_gが-50℃前後のポリアクリル酸ブチルゴム成分を含むグラフト共重合体を配合した樹脂よりも、T_gが-80℃前後のポリブタジエン系ゴム成分を含むグラフト共重合体を配合した樹脂、たとえばアクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)の方が耐衝撃性にすぐれる。

【0003】ゴムのT_gの低さという点では、ポリオルガノシロキサン(以下、シリコンともいう)、たとえばポリジメチルシロキサンゴムはT_gが-120℃前後であることから、シリコンゴム成分を含むグラフト共重合体粒子が利用できれば、ポリブタジエン系ゴム成分を含むものに比べてさらに高い衝撃強度を示すことが期待される。それゆえ、シリコンゴムやシリコンゴムを含む複合ゴム系のグラフト共重合体粒子を用いる検討が行なわれている。

【0004】たとえば、特開昭62-280210号公報には、架橋シリコンゴム粒子のコアと架橋アクリルゴムのシェルとからなる複合ゴムに、ビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体粒子を用いることについて記載されている。

【0005】また、特開昭64-6012号公報には、架橋アクリルゴム粒子のコアと架橋シリコンゴムのシェルとからなる複合ゴムに、ビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体粒子を用いることについて記載されている。

【0006】また、特開平4-100812号公報、特開平1-279954号公報、特開平1-190746号公報には、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分が相互に分離できないように絡み合った構造を有する複合ゴムに、ビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体粒子を用いることについて記載されている。

【0007】さらに、WO97/10283号公報に

は、架橋アクリルゴム粒子に架橋シリコンがグラフト重合した複合ゴムに、ビニル系単量をグラフト重合したグラフト共重合体粒子を用いることについて記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記複合ゴムを用いたグラフト共重合体粒子を耐衝撃性改質剤として用いても、熱可塑性樹脂の耐衝撃性の改良効果は未だ満足できるものではなく、とくに低温下でより高い耐衝撃性を発現させるための耐衝撃性改質剤の開発が課題となっている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題に対して鋭意検討を重ねた結果、シリコン変性アクリルゴム粒子の構成成分であるアクリルゴムの製造の際に、アクリルゴム形成成分の重合を多段階で連続的に行ない、各段階で用いる分子内にビニル系重合性基を2つ以上有する多官能単量体の使用割合をかせて、アクリルゴムの架橋密度に分布をもたせるようにすると、耐衝撃性にすぐれたシリコン変性アクリルゴム粒子が得られること、および該シリコン変性アクリルゴム粒子から得られるシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子を用いると、耐候性がよく、耐衝撃性の改善に有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、(A) (a-1) アルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステル単量体またはアルキル基の炭素数が4~12のメタクリル酸アルキルエステル単量体(単量体(a-1)と略すこともある)65~99.8重量%(以下、%という)、(a-2)分子内にビニル系重合性基を2つ以上有する多官能単量体(多官能単量体(a-2)または単量体(a-2)と略すこともある)0.2~10%、(a-3)分子内にビニル系重合性基と反応性シリル基とを有する単量体(単量体(a-3)と略すこともある)0~10%および(a-4)単量体(a-1)、多官能単量体(a-2)および単量体(a-3)と共重合可能なビニル系重合性基を有する単量体0~15%からなるアクリルゴム形成成分を共重合してなるアクリルゴム10~99%および、(B) (b-1)オルガノシロキサン70~99.9%、(b-2)多官能シラン化合物0~15%および(b-3)ビニル系重合性基またはメルカプト基を有するシラン化合物0~15%(b-2)成分および(b-3)成分は同時に0%になることはなく、いずれかは0.1%以上である)からなるシリコンゴム形成成分を共重合してなるシリコンゴム1~90%からなるシリコン変性アクリルゴム粒子であって、アクリルゴム形成成分の共重合が多段階で行なわれ、かつ各段階で多官能単量体(a-2)の使用割合が異なることを特徴とするシリコン変性アクリル

ルゴム粒子に、ビニル系単量体(c)をグラフト重合させてなるシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(請求項2)、シリコン変性アクリルゴム粒子の量が5~95%であり、ビニル系単量体(c)の量が5~95%である請求項2記載のシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(請求項3)、ビニル系単量体(c)が、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、ハロゲン化ビニル系単量体、アクリル酸系単量体およびメタクリル酸系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項2または3記載のシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(請求項4)、熱可塑性樹脂100重量部(以下、部という)に対して、請求項2記載のシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子1~150部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物(請求項5)、および熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステルおよびポリフェニレンエーテル-ポリスチレン複合体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂である請求項5記載の熱可塑性樹脂組成物(請求項6)に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のシリコン変性アクリルゴム粒子(以下、シリコン変性アクリルゴム粒子(D)ともいう)は、(A) (a-1) アルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステル単量体またはアルキル基の炭素数が4~12のメタクリル酸アルキルエステル単量体65~99.8%、(a-2)分子内にビニル系重合性基を2つ以上有する多官能単量体0.2~10%、(a-3)分子内にビニル系重合性基と反応性シリル基とを有する単量体0~10%ならびに(a-4)単量体(a-1)、多官能単量体(a-2)および単量体(a-3)と共重合可能なビニル系重合性基を有する単量体0~15%からなるアクリルゴム形成成分(以下、アクリルゴム形成成分(a)ともいう)を共重合してなるアクリルゴム(以下、アクリルゴム(A)ともいう)10~99%と、(B) (b-1) オルガノシロキサン(以下、化合物(b-1)ともいう)70~99.9%、(b-2)多官能シラン化合物(以下、化合物(b-2)ともいう)0~15%および(b-3)ビニル系重合性基またはメルカプト基を有するシラン化合物(以下、化合物(b-3)ともいう)0~15%(b-2)成分および(b-3)成分は同時に0%になることはなく、いずれかは0.1%以上である)からなるシリコンゴム形成成分(以下、シリコンゴム形成成分(b)ともいう)を共重合してなるシリコー

ンゴム（以下、シリコンゴム（B）ともいう）1～90%とかなるものであって、アクリルゴム形成成分（a）の共重合が多段階で行なわれ、かつ各段階で多官能単量体（a-2）の使用割合が異なることを特徴とする。

【0012】すなわち、本発明のシリコン変性アクリルゴム粒子（D）は、その構成成分であるアクリルゴム（A）の架橋密度に変化をもたせることを特徴の1つとしている。

【0013】なお、本明細書におけるビニル系とは、ビニル、ビニリデンなどの重合性C=C結合を含む概念であり、共役ジエン系に含まれるC=C結合も含まれる。

【0014】本発明のアクリルゴム成分の架橋密度に変化をもたせるようにして製造されたシリコン変性アクリルゴム粒子（D）を耐衝撃性改質剤のゴム源として用いた場合、アクリルゴム成分の架橋密度に変化をもたせないで製造したシリコン変性アクリルゴム粒子（従来のもの）を用いた場合に比べて高い耐衝撃性を発現する。

【0015】単量体（a-1）は、アクリルゴム（A）の主骨格を形成するための成分である。

【0016】単量体（a-1）における炭素数1～12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどがあげられ、炭素数4～12のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリルなどがあげられる。これらの単量体（a-1）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうちでは、得られる重合体のTgの低さおよび経済性の点から、アクリル酸ブチルを単独で使用する、またはこれとほかの成分とを併用するのが好ましい。前記併用系におけるアクリル酸ブチルの含有量は、単量体（a-1）中の60～100%、さらには80～100%であることが好ましく、かかるほかの成分としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどが好ましい。

【0017】多官能単量体（a-2）は、アクリルゴム（A）に架橋結合を導入し、ネットワーク構造を形成してゴム弾性を発現させるとともに、グラフト交叉剤としても作用し、たとえば後述する本発明のシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子を得る際に用いられるビニル系単量体（c）のグラフト活性点を提供するための成分でもある。

【0018】多官能単量体（a-2）の具体例としては、たとえばメタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種

以上を併用してもよい。これらのうちでは、架橋効率およびグラフト効率が良好であるという点から、メタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリルがとくに好ましい。

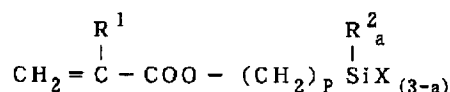
【0019】単量体（a-3）は、それ自身が有するビニル系重合性基により単量体（a-1）などと共重合して共重合体をつくり、その結果、該共重合体の側鎖または末端に反応性シリル基を導入させる。該反応性シリル基は、アクリルゴム粒子存在下に後述するシリコンゴム形成成分（b）を重合させる場合、シリコンゴム形成成分（b）のグラフト活性点となる。したがって、アクリルゴム粒子存在下にシリコンゴム形成成分（b）を重合させる場合、耐衝撃性を発現させる点で単量体（a-3）を用いることが好ましい。

【0020】単量体（a-3）の具体例としては、たとえば

一般式（1）：

【0021】

【化1】

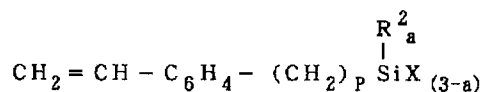


【0022】（式中、R¹は水素原子またはメチル基、R²は炭素数1～6の1価の炭化水素基、Xは炭素数1～6のアルコキシ基、aは0、1または2、pは1～6の整数を示す）で表わされる単量体、

一般式（2）：

【0023】

【化2】

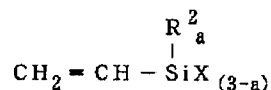


【0024】（式中、R²、X、a、pは一般式（1）と同じ）で表わされる単量体、

一般式（3）：

【0025】

【化3】

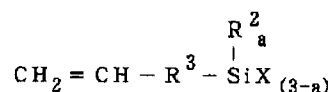


【0026】（式中、R²、X、aは一般式（1）と同じ）で表わされる単量体、

一般式（4）：

【0027】

【化4】



【0028】（式中、R²、X、aは一般式（1）と同じ、R³は炭素数1～6の2価の炭化水素基を示す）で

表わされる単量体などがあげられる。

【0029】前記一般式(1)～(4)の R^2 の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基などがあげられ、Xの具体例としては、たとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などがあげられる。また、一般式(4)の R^3 の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などがあげられる。

【0030】一般式(1)で表わされる単量体の具体例としては、たとえば β -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジプロポキシメチルシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどが、一般式(2)で表わされる単量体の具体例としては、たとえばp-ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、p-ビニルフェニルトリメトキシシラン、p-ビニルフェニルトリエトキシシラン、p-ビニルフェニルジエトキシメチルシランなどが、一般式(3)で表わされる単量体の具体例としては、たとえばビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどが、一般式(4)で表わされる単量体の具体例としては、たとえばアリルメチルジメトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシランなどがあげられる。これらのうちでは、一般式(1)、一般式(2)で表わされる単量体が、経済性および反応性の点から好ましい。

【0031】単量体(a-4)は、アクリルゴム(A)の屈折率やシリコーンゴム(B)に対する親和性などを調整するための成分である。

【0032】単量体(a-4)の具体例としては、たとえばメタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸トリメチルシリルプロピルなどのメタクリル酸およびそのエステル単量体(ただし、単量体(a-1)以外のメタクリル酸エステルをいう)、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0033】アクリルゴム(A)を製造するための単量体(a-1)～(a-4)の使用割合は、単量体(a-1)が65～99.8%、単量体(a-2)が0.2～

10%、単量体(a-3)が0～10%および単量体(a-4)が0～15%であり、これらの合計量が100%になるように調整する。また、単量体(a-1)が75～99.8%、単量体(a-2)が0.2～7%、単量体(a-3)が0～8%および単量体(a-4)が0～10%であることが好ましく、単量体(a-1)が85～99.4%、単量体(a-2)が0.4～5%、単量体(a-3)が0.2～5%および単量体(a-4)が0～5%であることがより好ましい。

【0034】ここで、単量体(a-1)の使用割合が65%未満の場合、ゴム弾性が低下して耐衝撃性が低下し、99.8%をこえると、単量体(a-2)の使用割合が少なくなりすぎて、単量体(a-2)を用いる効果が発現されなくなる。

【0035】単量体(a-2)の使用割合が0.2%未満の場合、アクリルゴム(A)の架橋密度が低すぎて耐衝撃性が低下し、10%をこえると、架橋密度が高くなりすぎて耐衝撃性が低下する。

【0036】単量体(a-3)は任意成分であるが、使用割合が0.2%以上であるのが耐衝撃性の発現の点で好ましく、10%をこえると、後述する酸性下でのシリコーンゴム形成成分(b)の重合時に、反応性シリル基がグラフト活性点として作用する以外に自己縮合の程度が大きくなり、ゴムの架橋密度が高くなりすぎて耐衝撃性が低下する。

【0037】また、単量体(a-4)も任意成分であるが、使用割合が15%をこえると、得られるシリコーン変性アクリルゴム粒子(D)の屈折率および耐衝撃性を適宜調整しにくくなる。

【0038】アクリルゴム成分の架橋密度に変化をもたせるようにするには、単量体(a-1)～(a-4)からなるアクリルゴム形成成分(a)を、多段階で連続的に重合する、すなわち2段階以上にわけ、かつ各段階の単量体(a-2)の使用割合が異なるようにして連続的に重合する。ただし、最終的な単量体(a-1)～(a-4)の使用割合は前記使用割合になるようにする。

【0039】前記多段階で連続的に重合するときの各段階の重合は、一括重合でもよく、また滴下重合でもよい。また、これらを組み合わせて行なってもよい。

【0040】前記多段階の段階数は何段階でもよいが、生産性の点から、4段階以下、さらには3段階以下が好ましい。また、各段階で用いられるアクリルゴム形成成分(a)の全アクリルゴム形成成分(a)に対する割合は、10～90%、さらには15～80%が好ましい。

【0041】各段階での単量体(a-2)の使用割合については、とくに制限はないが、第1段階では、第1段階で重合させるアクリルゴム形成成分(a)の0.02%以上、さらには0.05～2%であり、かつ第1段階から最終段階にわたって単量体(a-2)の使用割合が増加していくようにし、最終的に単量体(a-2)の平

均使用割合（全単量体（a-2）の全アクリルゴム形成成分（a）に対する割合）が前記使用割合になるようにするのが耐衝撃性の発現の点で好ましい。また、単量体（a-2）の各段階間での使用割合の差は0.1%以上、さらには0.2%以上であることが、耐衝撃性の発現がより顕著になる点から好ましい。

【0042】アクリルゴム（A）を製造するときのアクリルゴム形成成分（a）の重合法としては、たとえば通常の乳化重合法を用いることができる。

【0043】前記乳化重合法に用いる乳化剤はとくに限定はなく、たとえばオレイン酸ナトリウム、ロジン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、（ジ）アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムなどがあげられる。該乳化剤の使用量にもとくに限定はなく、目的とするアクリルゴム（A）の粒子径などに応じて適宜調整すればよい。

【0044】前記乳化重合法において使用するラジカル重合開始剤や、要すれば使用される連鎖移動剤は通常の乳化重合で用いられているものであればよく、とくに限定はない。

【0045】前記ラジカル重合開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、過硫酸カリウムなどの過酸化剤、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などがあげられる。これらのうちでは、反応性が高い点から、過酸化剤がとくに好ましい。

【0046】前記過酸化剤を用いる場合、硫酸第一鉄／グルコース／ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄／デキストロース／ピロリン酸ナトリウム、または硫酸第一鉄／ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート／エチレンジアミン酢酸塩などの混合物を還元剤として併用することが、重合温度を低くできる点からとくに好ましい。

【0047】前記ラジカル重合開始剤の使用量は、アクリルゴム形成成分（a）100部に対して、通常、0.005～10部であり、好ましくは0.01～5部、さらに好ましくは0.03～2部である。ラジカル重合開始剤の使用量が0.005部未満の場合、重合速度が低くなり、生産効率がわるくなる傾向があり、10部をこえると、アクリルゴム（A）の分子量が低下し、耐衝撃性が低くなる傾向がある。

【0048】前記連鎖移動剤の具体例としては、t-ド

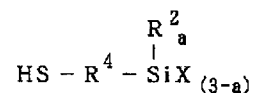
デシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタンなどがあげられる。また、反応性シリル基を有するものを使用する場合には、分子鎖末端に反応性シリル基を有するアクリルゴム（A）を製造することができる。

【0049】前記反応性シリル基を有する連鎖移動剤としては、たとえば

一般式（5）：

【0050】

【化5】



【0051】（式中、R²、X、aは一般式（1）と同じ、R⁴は炭素数1～18の2価の炭化水素基を示す）で表わされるものなどがあげられる。

【0052】一般式（5）のR⁴の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などがあげられる。

【0053】一般式（5）で示される連鎖移動剤の具体例としては、たとえばメルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルジメトキシメチルシランなどがあげられる。

【0054】前記連鎖移動剤は任意成分であるが、使用する場合の使用量は、アクリルゴム形成成分（a）100部に対して0.001～5部、さらには0.01～4部であることが、耐衝撃性の発現の点から好ましい。

【0055】一方、シリコンゴム（B）は、オルガノシロキサン（b-1）、化合物（b-2）および化合物（b-3）からなるシリコンゴム形成成分（b）を共重合してなるものである。

【0056】シリコンゴム形成成分（b）は、オルガノシロキサン（b-1）を主原料とし、化合物（b-2）および（または）化合物（b-3）を含み、シリコンゴム（B）を形成する成分である。

【0057】オルガノシロキサン（b-1）は、シリコンゴム（B）の主骨格を構成する成分であり、たとえば直鎖状または分岐状のものが使用可能であるが、環状シロキサンが、乳化重合系の適用可能性および経済性の点から好ましい。

【0058】前記環状シロキサンの具体例としては、6～12員環の、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサンなどがあげられる。

【0059】化合物（b-2）は、オルガノシロキサン（b-1）と共重合可能な3官能あるいは4官能の炭素数1～6のアルキル基を有するアルコキシシランなどがあげられ、シリコンゴム（B）中に架橋結合を導入する架橋剤として働き、ゴム弾性を発現させるための成分

である。

【0060】化合物(b-2)の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシランなどがあげられる。

【0061】化合物(b-3)は、グラフト交叉剤として働き、後述するビニル系単量体(c)とのグラフト活性点を提供するための成分である。さらには前記ラジカル重合開始剤によってグラフト活性点間をラジカル反応させて架橋結合を形成させることができ、架橋剤としても使用できる成分でもある。なお、ラジカル反応によって架橋させた場合でも、グラフト活性点の一部は残るのでグラフト重合は可能である。

【0062】化合物(b-3)の具体例としては、単量体(a-3)と同じもの、または一般式(5)で示される分子内にメルカプト基を有するシラン化合物などがあげられる。なお、たとえばシラン化合物がトリアルコキシシラン型であるものは、化合物(b-2)の働きも有するので、グラフト交叉剤兼架橋剤として使用できる。

【0063】シリコーンゴム(B)を製造するための前記(b-1)～(b-3)成分の使用割合は、オルガノシロキサン(b-1)が70～99.9%、化合物(b-2)が0～15%、化合物(b-3)が0～15%(b-2)成分および(b-3)成分は同時に0%になることはなく、いずれかは0.1%以上である)であり、これらの合計量が100%になるように調整される。また、オルガノシロキサン(b-1)が80～99.8%、化合物(b-2)が0.1～10%、化合物(b-3)が0.1～10%であることが好ましく、オルガノシロキサン(b-1)が90～99%、化合物(b-2)が0.5～5%、化合物(b-3)が0.5～5%であることがさらに好ましい。

【0064】ここで、オルガノシロキサン(b-1)の使用割合が70%未満の場合、得られるシリコーンゴムの柔軟性などの特性が発現しにくくなる傾向があり、99.9%をこえると、ほかの化合物(b-2)および化合物(b-3)の使用割合が少なくなりすぎてこれらの化合物を用いる効果が発現されなくなる。

【0065】化合物(b-2)や化合物(b-3)をいずれも使用しない場合は、耐衝撃性が低下する傾向があるので、いずれかを0.1%以上、好ましくは両者ともに0.1%以上、さらに好ましくは両者ともに0.5%以上を使用する。また、いずれの化合物も使用割合が15%をこえると、得られるシリコーンゴムの柔軟性などの特性が発現しにくくなる。

【0066】シリコーンゴム(B)を製造するときのシリコーンゴム形成成分(b)の重合法は、シリコーンゴム形成成分(b)を乳化剤の存在下で機械的剪断により水中に乳化分散させて酸性状態で加熱して重合する方法などを用いることができる。機械的剪断は、ホモミキサ

ーなど高速攪拌機や高圧ホモジナイザーや超音波分散機などの特殊な分散機を使用することで得られる。

【0067】この場合、乳化剤は、前述のアクリルゴム(A)の製造時に使用されるものを使用し得る。

【0068】さらに、酸性状態は、系に硫酸や塩酸などの無機酸やアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を添加することで得られ、pHは1.0～3、さらには1.2～2.5に調整することが、生産設備を腐食させないことや適度な重合速度が得られるという点から好ましい。

【0069】重合のための加熱温度は、60～120℃、さらには70～100℃であることが、適度な重合速度が得られるという点から好ましい。

【0070】なお、酸性状態下では、シリコーンゴム(B)の骨格を形成しているSi-O-Si結合は切断と生成の平衡状態にあり、この平衡は温度によって変化するので、シリコーンゴム鎖の安定化のために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液の添加により中和することが好ましい。さらに、該平衡は、低温になるほど生成側に傾き、高分子量または高架橋度のものが生成しやすくなる。したがって、高分子量または高架橋度のものを得るためには、シリコーンゴム形成成分(b)の重合を60℃以上で行なったのち、室温以下に冷却して5～100時間程度保持してから中和することが好ましい。

【0071】シリコーン変性アクリルゴム粒子(D)としては、たとえば、(1)アクリルゴム形成成分(a)を2段階以上で連続的に共重合して得られるアクリルゴム粒子の存在下にシリコーンゴム形成成分(b)を重合させて得られるシリコーン変性アクリルゴム粒子(以下、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)ともいう)、(2)アクリルゴム形成成分(a)をアクリルゴム形成成分(a-I)とアクリルゴム形成成分(a-II)とにわけて、まずアクリルゴム形成成分(a-I)を共重合してアクリルゴム粒子を調製し、その存在下にシリコーンゴム形成成分(b)を重合させ、さらにアクリルゴム形成成分(a-II)を共重合させるに際し、アクリルゴム形成成分(a-I)および(a-II)のいずれか、または両者の共重合を2段階以上で連続的に行なって得られるシリコーン変性アクリルゴム粒子(以下、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)ともいう)、(3)シリコーンゴム形成成分(b)を共重合して得られるシリコーンゴム粒子の存在下にアクリルゴム形成成分(a)を2段階以上で連続的に共重合して得られるシリコーン変性アクリルゴム粒子(以下、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D3)ともいう)などがある。

【0072】これらのうちでは、(1)および(2)のシリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)および(D2)が、狭い粒子径分布を有し、かつシリコーンゴムのみからなる粒子やアクリルゴムのみからなる粒子の副生

がほとんどないという点から好ましい。

【0073】シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)の製造は、たとえばつぎのようにして行なうことができる。

【0074】シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)は、単量体(a-1)、単量体(a-2)、単量体(a-3)および単量体(a-4)からなるアクリルゴム形成成分(a)を、前述したように多段階で、かつ単量体(a-2)の割合が各段階で異なるようにして連続的に乳化合重合して得られたアクリルゴム(A)粒子の存在下で、シリコーンゴム形成成分(b)を乳化共重合させて得ることができる。

【0075】前記アクリルゴム(A)の体積平均粒子径は、前記乳化剤の使用量の増減などの通常の乳化重合技術を用いて制御可能であり、耐衝撃性の発現の点から、0.01~1 μ m、好ましくは0.03~0.8 μ mの範囲のものが使用される。

【0076】また、前記アクリルゴム(A)粒子に含まれるゲル含量(溶剤不溶分量:ゴム粒子からなるサンプルを室温でトルエンに24時間浸漬し、12000rpmで1時間遠心分離したときのトルエン不溶分の重量分率(%))は、70%以上、さらには80%以上であるのが耐衝撃性の点から好ましく、上限は100%である。

【0077】このように製造して得られるアクリルゴム(A)粒子は、単量体(a-1)、単量体(a-2)、単量体(a-3)およびこれらの単量体と共重合可能な単量体(a-4)(もちろん単量体(a-3)、単量体(a-4)を使用しない場合には、それらは含まれない)が通常はランダム共重合したものであるが、部分的に単量体(a-2)からなる架橋密度が高い部分と低い部分からなることが考えられる。さらに、単量体(a-2)のビニル系重合性基はすべてが重合消費されるのではなく、一部残存して後述するビニル系単量体(c)のグラフト活性点として存在することや、単量体(a-3)を使用した場合には、単量体(a-3)に存在する反応性基の一部がシリコーンゴム形成成分(b)とのグラフト活性点として存在し、また該反応基の一部によって架橋結合した構造を有していることも考えられる。

【0078】このようなアクリルゴム(A)粒子のエマルジョン存在下に、シリコーン形成成分(b)の重合を行なうことによって、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)が製造される。

【0079】アクリルゴム(A)粒子の存在下でシリコーンゴム形成成分(b)を重合する場合は、たとえばオルガノシロキサン(b-1)、化合物(b-2)および化合物(b-3)を混合した溶液をアクリルゴム(A)粒子のエマルジョンに一括添加し、ついで系に硫酸や塩酸などの無機酸やアルキルベンゼンスルホン酸やトリフルオロ酢酸などの有機酸を添加してpH3以下に調整し

たのち、60℃以上に加熱することにより行なうことができる。なお、前記(b-1)~(b-3)成分などからなる混合液を一括添加後、一定時間攪拌してからpHをさげてもよい。また、pHを下げたアクリルゴム

(A)粒子を含むエマルジョンにシリコーンゴム形成成分(b)を逐次追加することによっても行なうことができる。

【0080】前記一括添加または逐次添加は、シリコーンゴム形成成分(b)をそのままの状態または水および前記乳化剤と混合してエマルジョンとした状態のいずれでも実施できるが、重合速度の面から、エマルジョン状態で追加する方法を用いることが好ましい。

【0081】アクリルゴム形成成分(a)に対するシリコーンゴム形成成分(b)の使用重量比率((b)/(a))は、1/99~90/10であればよいが、30/70~90/10、さらには50/50~90/10、とくには60/40~90/10が好ましい。該使用重量比率が30/70未満の場合、重合転化率が著しく低くなり、未反応のシリコーンゴム形成成分(b)が多く残存して製造効率が低下する傾向がある。また、90/10をこえると、得られるシリコーン変性アクリルゴム粒子中のシリコーンゴム量が多くなりすぎて耐衝撃性が低下する傾向がある。

【0082】シリコーン変性アクリルゴム粒子中のシリコーンゴムは、前述のように酸性状態下ではSi-O-Si結合が切断と生成の平衡状態にあるので、シリコーンゴム鎖の安定化のためにアルカリ水溶液の添加により中和することが好ましい。

【0083】シリコーンゴム形成成分(b)の重合過程で生成したシリコーンゴム(B)は、オルガノシロキサン(b-1)、化合物(b-2)および化合物(b-3)が通常はランダムに共重合したものである(もちろん、化合物(b-2)または化合物(b-3)の一方のみが用いられた場合、他方は含まれない)。なお、アクリルゴム(A)の製造時に単量体(a-3)を使用した場合は、アクリルゴム(A)の側鎖に存在する反応性シリル基とシリコーンゴム(B)との間に化学結合が生成し、さらに化合物(b-3)を使用した場合にはシリコーンゴム(B)は網目構造を有することが考えられる。

【0084】なお、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)の平均粒子径は、0.01~1.1 μ m、さらには0.03~1 μ mであることが、耐衝撃性の発現の点から好ましい。

【0085】また、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)のゲル含量は70%以上、さらには80%以上であることが耐衝撃性の発現の点から好ましい。

【0086】かくして得られるシリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)は、シリコーンゴム含有量が1~90%であればよいが、30~90%、さらには50~90%、とくには60~90%であることが好ましい。シリ

コーンゴム含有量が30%未満の場合、未反応シリコーンゴム形成成分(b)の残存割合が多くなり、耐衝撃性の発現の点や生産効率の点で好ましくない。またシリコーンゴム含有量が90%をこえると、耐衝撃性が低くなる傾向がある。

【0087】シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)は、アクリルゴム粒子中にシリコーンゴムが微細に分散した粒子形態および(または)アクリルゴムの芯とシリコーンゴムの殻からなる粒子形態をとる傾向がある。

【0088】シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)の場合、低シリコーンゴム含有量のものを高い転化率で得ることは困難である。これは前述したようにアクリルゴム形成成分(a)に対するシリコーンゴム形成成分(b)の使用重量比率($(b)/(a)$)が30/70より小さくなるとシリコーンゴム形成成分(b)の重合転化率が著しく低下し、製造効率が極端にわるくなるためである。この問題を解決したのが、つぎに説明するシリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)である。

【0089】シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)は、後述するようにアクリルゴム形成成分(a)をアクリルゴム形成成分(a-I)とアクリルゴム形成成分(a-II)とにわけて、まずアクリルゴム形成成分(a-I)を共重合してアクリルゴム(以下、アクリルゴム(AI)ともいう)粒子を調製し、その存在下にシリコーンゴム形成成分(b)を、その転化率が低下しない量を用いて重合させ、さらにシリコーンゴム含有量を調節するためにアクリルゴム形成成分(a-II)を共重合して得られる(アクリルゴム形成成分(a-II)から形成されたアクリルゴムを以下、アクリルゴム(AII)ともいう)。その際、アクリルゴム形成成分(a-I)および(a-II)のいずれか、または両者の共重合は、前述したように2段階以上で、かつ各段階で単量体(a-2)の割合が異なるようにして連続的に行なわれる。

【0090】アクリルゴム形成成分(a-I)および(または)(a-II)の多段階の重合における段階数は何段階でもよいが、それぞれ4段階以下、さらには3段階以下が生産性の点から好ましい。

【0091】アクリルゴム形成成分(a-I)を多段階で連続的に重合する場合、各段階での単量体(a-2)の使用割合は、第1段階では0.02%以上であり、かつ第1段階～最終段階にわたって単量体(a-2)の使用割合が増加していくようにし、最終的に単量体(a-2)の平均使用割合(アクリルゴム形成成分(a-I)で最終的に使用された単量体(a-2)のアクリルゴム形成成分(a-I)に対する割合)が前記したアクリルゴム形成成分(a)中の単量体(a-2)の使用割合になるようにするのが耐衝撃性の発現の点から好ましい。

【0092】また、アクリルゴム形成成分(a-II)を多段階で連続的に重合する場合も同様に第1段階の単量体(a-2)の使用割合は0.02%以上であり、かつ

第1段階～最終段階にわたって単量体(a-2)の使用割合が増加していくようにし、最終的に単量体(a-2)の平均使用割合(アクリルゴム形成成分(a-II)で最終的に使用された単量体(a-2)のアクリルゴム形成成分(a-II)に対する割合)が前記したアクリルゴム形成成分(a)中の単量体(a-2)の使用割合になるようにするのが耐衝撃性の発現の点から好ましい。

【0093】また、アクリルゴム(AI)および(AII)において、単量体(a-2)の各段階間での使用割合の差は0.1%以上あることが、耐衝撃性の発現がより好ましいという点から望ましい。

【0094】アクリルゴム形成成分(a)をアクリルゴム形成成分(a-I)とアクリルゴム形成成分(a-II)とにわける際の重量比率としては、アクリルゴム形成成分(a-I)に対するシリコーンゴム形成成分(b)の重量比率($(b)/(a-I)$)が30/70～99/1で重合したものにアクリルゴム形成成分(a-II)を重合してシリコーンゴム含有量が1～90%、さらには1～50%の範囲になることが好ましい。

【0095】アクリルゴム形成成分(a-I)およびアクリルゴム形成成分(a-II)を構成する単量体(a-1)～(a-4)の使用割合は、それぞれがアクリルゴム形成成分(a)における前記使用割合であれば、アクリルゴム形成成分(a-I)とアクリルゴム形成成分(a-II)とで異なってもよい。

【0096】なお、アクリルゴム形成成分(a-I)における単量体(a-2)は、アクリルゴム形成成分(a-II)とビニル系単量体(c)とのグラフト活性点として作用する。

【0097】また、単量体(a-3)は、主としてシリコーンゴム形成成分(b)とのグラフト活性点を提供するものであるが、アクリルゴム形成成分(a-II)で用いた場合には、アクリルゴム(AII)にシリコーンゴム(B)に対する親和性が付与される点から好ましい。

【0098】アクリルゴム形成成分(a-I)およびシリコーンゴム形成成分(b)の重合は、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)を製造する場合と同様に乳化重合で行なうことができる。得られたシリコーン変性アクリルゴム粒子のエマルジョンの存在下での、アクリルゴム形成成分(a-II)の重合もまた乳化重合で行なうことができる。ただし、アクリルゴム形成成分(a-I)を多段階で連続的に重合する場合、必ずしもアクリルゴム形成成分(a-I)を多段階で連続的に重合する必要はない。

【0099】アクリルゴム形成成分(a-II)で形成されたアクリルゴム(AII)は、単量体(a-1)、単量体(a-2)、単量体(a-3)および単量体(a-4)が通常はランダム共重合したものであるが(もちろん、単量体(a-3)および単量体(a-4)を用いない場合はそれらは含まれない)、その一部は、アクリル

ゴム(AI)粒子中の単量体(a-2)に由来するビニル系重合性基にグラフトしており、またシリコンゴム(B)製造時に化合物(b-3)を使用した場合には、化合物(b-3)に由来するビニル系共重合性基またはメルカプト基にもグラフトしていると考えられる。また、たとえばアクリルゴム形成成分(a-II)を多段階で連続的にかつ各段階で単量体(a-2)の使用割合をかえて重合してアクリルゴム(AII)を製造した場合、アクリルゴム(AII)には架橋密度の高い部分と低い部分が存在すると考えられる。

【0100】以上のようにして得られるシリコン変性アクリルゴム粒子(D2)の平均粒子径は、0.01~1.1 μ m、さらには0.03~1 μ mであることが耐衝撃性の発現の点から好ましい。

【0101】また、シリコン変性アクリルゴム粒子(D2)のゲル含量は70%以上、さらには80%以上であることが、耐衝撃性の発現の点から好ましい。

【0102】かかるシリコン変性アクリルゴム粒子(D2)は、シリコンゴム含有量が1~90%であればよいが、1~50%、さらには1~45%のものであることが好ましい。シリコンゴム含有量が1%未満の場合、シリコンゴムを用いる効果が得られず、耐衝撃性の発現の程度が低くなる傾向がある。また、シリコンゴム含有量が50%をこえると、むしろシリコン変性アクリルゴム粒子(D1)が、製造効率の点で好ましい。

【0103】また、シリコン変性アクリルゴム粒子(D2)は、アクリルゴム粒子中にシリコンゴムが微細に分散したような粒子形態をとる傾向がある。

【0104】つぎにシリコン変性アクリルゴム粒子(D3)について説明する。シリコン変性アクリルゴム粒子(D3)は、たとえばつぎのようにして製造される。

【0105】シリコン変性アクリルゴム粒子(D3)は、シリコンゴム形成成分(b)の乳化共重合を行ない、得られたシリコンゴム(B)粒子の存在下にアクリルゴム形成成分(a)を前述したように多段階でかつ単量体(a-2)の使用割合が各段階で異なるようにして連続的に共重合することで得ることができる。

【0106】シリコンゴム形成成分(b)の乳化重合は、たとえば、米国特許第2891920号明細書、同第3294725号明細書などに記載の公知の方法を用いて行なうことができる。

【0107】たとえば、シリコンゴム形成成分(b)を乳化剤の存在下で機械的剪断により水中に乳化分散して酸性状態で重合することができる。かかる方法において、機械的剪断により数 μ m以上の乳化液滴を調製した場合、重合後に得られるシリコンゴム粒子の平均粒子径は、使用する乳化剤の量に応じて0.02~0.4 μ mの範囲で制御できる。また、機械的剪断により0.2

~0.5 μ mの乳化液滴を調製した場合、重合後に得られるシリコンゴム粒子の平均粒子径は、液滴粒子径と同程度とすることができる。なお、0.2~0.5 μ m程度の平均粒子径を有するシリコンゴム粒子を得るには、後者の方法が、粒子径分布が狭いものが得られるという点から好ましい。

【0108】また、0.1 μ m以下のシリコンゴム粒子を製造する場合、多段階で重合することが好ましい。たとえば、シリコンゴム形成成分(b)、水および乳化剤を機械的剪断により乳化して得られた、数 μ m以上の乳化液滴からなるエマルジョンの1~50%をさきに酸性状態で乳化重合し、得られたシリコンゴム粒子存在下で残りのエマルジョンを追加して重合する。このようにして得られたシリコンゴム粒子は、平均粒子径が0.1 μ m以下でかつ粒子径分布の標準偏差が50%以下である。

【0109】数 μ m以上の乳化液滴は、ホモキサーなどの高速攪拌機を使用することにより調製でき、0.2~0.5 μ mの乳化液滴は、高圧ホモジナイザーや超音波分散機などの特殊な分散機を使用することにより調製できる。

【0110】酸性状態は、前述したように無機酸や有機酸を添加してpHを1.0~3に調整するのが好ましい。

【0111】シリコンゴム形成成分(b)の重合時の重合温度は、前述のように60~120℃、さらには70~100℃であるのが、重合速度が適度である点から好ましい。前述したように高分子量または高架橋度のものであるためには、シリコンゴム形成成分(b)の重合を60℃以上で行なったあと室温程度に冷却して5~100時間程度保持してから中和することが好ましい。

【0112】シリコンゴム(B)粒子は、たとえば、オルガノシロキサン(b-1)、化合物(b-2)から形成された場合、それらは通常ランダムに共重合して架橋された網目構造を有している。また、オルガノシロキサン(b-1)、化合物(b-3)から形成された場合、それらはランダムな共重合によってビニル系重合性基を有した直鎖状のシリコンゴムとなる。またこの場合、ラジカル重合開始剤によって一部のビニル系重合性基間を反応させることにより網目構造とビニル系重合性基を有するものにすることもできる。さらに、オルガノシロキサン(b-1)、化合物(b-2)、化合物(b-3)から形成された場合、網目構造とビニル系重合性基を有するものとなる。

【0113】なお、シリコンゴム(B)粒子の平均粒子径は、0.02~0.5 μ m、さらには0.03~0.4 μ mであるのが好ましい。平均粒子径が0.02 μ m未満のものや0.5 μ mをこえるものを製造することは、シリコンゴム形成成分(b)の乳化重合では困難な傾向がある。

【0114】また、シリコーンゴム(B)粒子のゲル含量は、耐衝撃性の発現の点から0~100%であり、より好ましくは0~40%、もしくは60%~100%である。

【0115】前記中和されたシリコーンゴム(B)粒子のエマルジョン存在下にアクリルゴム形成成分(a)の前述したように多段階で連続的な重合を行なうことにより、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D3)が製造される。

【0116】アクリルゴム形成成分(a)の使用量は、シリコーンゴム(B)粒子1~90%、さらには1~50%に対して、合計量が100%になるように10~99%、さらには50~99%が耐衝撃性の発現の点から好ましい。

【0117】かくして得られるシリコーン変性アクリルゴム粒子(D3)の構造は、たとえば、化合物(b-2)に由来の架橋結合を有するシリコーンゴム(B)が、鎖中に存在する化合物(b-3)に由来のビニル系重合性基またはメルカプト基を介して、単量体(a-2)に由来の架橋結合に濃度分布を有したアクリルゴム(A)と化学結合し、さらに一部シリコーンゴムの架橋網目とアクリルゴムの架橋網目が絡んだ構造を有していることが考えられる。もちろん、化合物(b-2)を用いなければシリコーンゴム(B)中には化合物(b-2)に由来の架橋結合は存在しない。

【0118】シリコーン変性アクリルゴム粒子(D3)の平均粒子径は、0.02~1.1 μ m、さらには0.03~1 μ mであるのが、耐衝撃性の発現の点から好ましい。

【0119】また、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D3)のゲル含量は、70%、さらには80%以上であるのが、耐衝撃性の発現の点から好ましい。

【0120】かかるシリコーン変性アクリルゴム粒子(D3)は、シリコーンゴム含有量が1~90%、さらには1~50%であるのが好ましい。シリコーンゴム含有量が1%未満の場合、または90%をこえると、耐衝撃性の発現の程度が低くなる傾向がある。

【0121】また、該シリコーン変性アクリルゴム粒子(D3)は、アクリルゴムを芯とし、シリコーンゴムを第1の殻、アクリルゴムを第2の殻からなる粒子形態、シリコーンゴムを芯とし、アクリルゴムを殻とする粒子形態、および(または)シリコーンゴム中にアクリルゴムが島状に分散したような粒子形態をとる傾向がある。

【0122】以上のようにして製造されたシリコーン変性アクリルゴム粒子(D)にビニル系単量体(c)をグラフト重合させることにより、前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(D)のシリコーンゴム部および(または)アクリルゴム部にビニル系単量体からの重合体(C)(以下、重合体(C)ともいう)がグラフトした、本発明のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共

重合体粒子(以下、グラフト共重合体粒子ともいう)が製造される。

【0123】ビニル系単量体(c)は、得られるグラフト共重合体粒子とブレンドする熱可塑性樹脂との相溶性を高め、熱可塑性樹脂中にグラフト共重合体粒子を均一に分散させるために使用される。

【0124】前記グラフト共重合体粒子の平均粒子径としては、0.03~1.2 μ m、さらには0.06~1 μ mのものが好ましい。平均粒子径が0.03 μ m未満の場合、または1.2 μ mをこえると、いずれも耐衝撃性が低下する傾向がある。また、グラフト共重合体粒子のゲル含量は、70%以上、さらには80%以上が好ましい。ゲル含量が70%未満の場合、耐衝撃性が低下する傾向がある。

【0125】ビニル系単量体(c)の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル系単量体、アクリル酸、アクリル酸メチルやアクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチルなどのアクリル酸およびそのエステルからなるアクリル酸系単量体、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸およびそのエステルからなるメタクリル酸系単量体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0126】ビニル系単量体(c)の使用量は、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D)5~95%、好ましくは10~90%に対して、5~95%、好ましくは10~90%であり、合計量が100%になるように調整する。ビニル系単量体(c)の使用量が95%をこえると、ゴム成分の含有量が少なくなりすぎて十分な耐衝撃性が発現されにくくなり、5%未満の場合、グラフトする単量体の量が少なく、熱可塑性樹脂と配合したときにはマトリックス樹脂である該熱可塑性樹脂との相溶性がわるくなり、やはり耐衝撃性が低下する傾向がある。

【0127】前記グラフト重合は、通常の乳化重合法を用いることにより行なうことができる。乳化重合に用いるラジカル重合開始剤や連鎖移動剤は、前記アクリルゴム(A)の製造時に使用し得るものと同じものが使用可能である。乳化剤をさらに用いる場合は、前記アクリルゴム(A)の製造時に使用し得るものに加えて脂肪酸アルカリ金属塩類などが使用可能である。これらのラジカル重合開始剤、連鎖移動剤および乳化剤の使用量にもとくに限定はなく、目的とするグラフト共重合体の粒子径などに応じて適宜調整すればよい。

【0128】前記グラフト重合の好ましい形態としては、ビニル系単量体(c)とラジカル重合開始剤との混

合物をシリコン変性アクリルゴム粒子(D)のエマルジョンに滴下して重合する方法があげられる。

【0129】なお、シリコン変性アクリルゴム粒子(D)のエマルジョン存在下でのビニル系単量体(c)の重合においては、グラフト共重合体の枝にあたる部分(ここでは、ビニル系単量体(c)からの重合体(C))が幹成分(ここではシリコン変性アクリルゴム粒子(D))にグラフトせず枝成分だけで単独に重合して得られるいわゆるフリーポリマーも副生し、グラフト共重合体とフリーポリマーの混合物として得られるが、本発明においてはこの両者を併せてグラフト共重合体という。

【0130】乳化重合後のグラフト共重合体粒子は、熱可塑性樹脂と配合する際、エマルジョンからポリマーを分離して使用してもよく、エマルジョンのまま使用してもよい。ポリマーを分離する方法としては、通常の方法、たとえばエマルジョンに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を添加することによりエマルジョンを凝固、分離、水洗、脱水、乾燥する方法があげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

【0131】このようにして得られるグラフト共重合体粒子(ポリマーを分離したものまたはエマルジョンのままのもの)は、各種の熱可塑性樹脂に配合され、耐衝撃性および耐候性が改善された本発明の熱可塑性樹脂組成物が製造される。

【0132】前記熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステルおよびポリフェニレンエーテル-ポリスチレン複合体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0133】前記熱可塑性樹脂100部に対するグラフト共重合体粒子(D)の添加量は、1~150部、さらには3~120部であるのが、物性バランスの点から好ましい。前記添加量が1部未満の場合、熱可塑性樹脂の耐衝撃性が充分向上しなくなる傾向が生じ、150部をこえると、熱可塑性樹脂の剛性や表面硬度などの特性を維持することが難しくなる傾向が生じる。

【0134】前記エマルジョンからポリマーが分離されたグラフト共重合体粒子の粉末と前記熱可塑性樹脂との混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどで熔融混練することにより行なうことができる。

【0135】このとき、通常使用される配合剤、すなわ

ち可塑剤、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子加工助剤、高分子滑剤などを配合することができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0136】前記熱可塑性樹脂が乳化重合法で製造される場合には、該熱可塑性樹脂のエマルジョンとグラフト共重合体粒子(D)のエマルジョンとをいずれもエマルジョンの状態ブレンドしたのち、共凝固させることにより熱可塑性樹脂組成物を得ることも可能である。

【0137】得られた熱可塑性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などが適用できる。

【0138】得られた成形品は、従来の耐衝撃性改質剤を使用したものに比べて、耐衝撃性および耐候性の両方ともすぐれたものとなる。

【0139】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0140】なお、実施例および比較例における測定および試験は、つぎのように行なった。ここで、ラテックスにおいてはアクリルゴム(A)のことを固形成分(A)、シリコンゴム(B)のことを固形成分(B)、シリコン変性アクリルゴムのことを固形成分(A+B)などとよぶこともある。

【0141】〔重合転化率〕

イ)シリコン変性アクリルゴム粒子(D1)について
アクリルゴム形成成分(a):固形成分(A)のエマルジョンを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形成分(A)量を求めて、以下の式に基づいて算出した。

【0142】重合転化率(%) = { (固形成分(A)量) / (仕込みアクリルゴム形成成分(a)量) } × 100

シリコンゴム形成成分(b):固形成分(A)および固形成分(B)(固形成分(A+B))を含むエマルジョンを前記アクリルゴム形成成分(a)の場合と同様に乾燥させて固形成分(A+B)量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0143】重合転化率(%) = { (固形成分(A+B)量 - 固形成分(A)量) / (仕込みシリコンゴム形成成分(b)量) } × 100

【0144】ロ)シリコン変性アクリルゴム粒子(D2)について

アクリルゴム形成成分(a-I):固形成分(AI)を含むエマルジョンを前記アクリルゴム形成成分(a)の場合と同様に乾燥させて固形成分(AI)量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0145】重合転化率(%) = { (固形成分(AI)量) / (仕込みアクリルゴム形成成分(a-I)量) } × 100

シリコーンゴム形成成分 (b) : 固形成分 (A I) および固形成分 (B) (固形成分 (A I + B)) を含むエマルジョンを前記アクリルゴム形成成分 (a) の場合と同様に乾燥させて固形成分 (A I + B) 量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0146】重合転化率 (%) = { (固形成分 (A I + B) 量 - 固形成分 (A I) 量) / (仕込みシリコーンゴム形成成分 (b) 量) } × 100

アクリルゴム形成成分 (a-II) : 固形成分 (A I)、固形成分 (B) および固形成分 (A II) (固形成分 (A I + B + A II)) を含むエマルジョンを前記アクリルゴム形成成分 (a) の場合と同様に乾燥させて固形成分 (A I + B + A II) 量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0147】重合転化率 (%) = { (固形成分 (A I + B + A II) 量 - 固形成分 (A I + B) 量) / (仕込みアクリルゴム形成成分 (a-II) 量) } × 100

【0148】ハ) シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 3) について

シリコーンゴム形成成分 (b) : 固形成分 (B) を含むエマルジョンを前記アクリルゴム形成成分 (a) の場合と同様に乾燥させて固形成分 (B) 量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0149】重合転化率 (%) = { (固形成分 (B) 量) / (仕込みシリコーンゴム形成成分 (b) 量) } × 100

アクリルゴム形成成分 (a) : 固形成分 (A) および固形成分 (B) (固形成分 (A + B)) を含むエマルジョンを前記アクリルゴム形成成分 (a) の場合と同様に乾燥させて固形成分 (A + B) 量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0150】重合転化率 (%) = { (固形成分 (A + B) 量 - 固形成分 (B) 量) / (仕込みアクリルゴム形成成分 (a) 量) } × 100

【0151】ニ) グラフト共重合体粒子について

ビニル系単量体 (c) : 固形成分 (A + B) または固形成分 (A I + B + A II) および固形成分 (c) (重合体 (C)) を含む (固形成分 (A + B + c) または固形成分 (A I + B + A II + c)) を含むエマルジョンを前記アクリルゴム形成成分 (a) と同様に乾燥させて固形成分 (A + B + c) または固形成分 (A I + B + A II + c) の量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0152】重合転化率 (%) = { (固形成分 (A + B + c) 量または固形成分 (A I + B + A II + c) 量 - 固形成分 (A + B) 量または固形成分 (A I + B + A II) 量) / (仕込みビニル系単量体 (c) 量) } × 100

【0153】[シリコーンゴム含有量] 仕込み各成分量および各成分の重合転化率から、以下の式に基づいて算出した。

【0154】イ) シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D

1) について

シリコーンゴム含有量 (%) = { (仕込みシリコーンゴム形成成分 (b) 量 × シリコーンゴム形成成分 (b) の重合転化率) / [(仕込みシリコーンゴム形成成分 (b) 量 × シリコーンゴム形成成分 (b) の重合転化率) + (仕込みアクリルゴム形成成分 (a) × アクリルゴム形成成分 (a) の重合転化率)] } × 100

【0155】ロ) シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 2) について

シリコーンゴム含有量 (%) = { (仕込みシリコーンゴム形成成分 (b) 量 × シリコーンゴム形成成分 (b) の重合転化率) / [(仕込みシリコーンゴム形成成分 (b) 量 × シリコーンゴム形成成分 (b) の重合転化率) + (仕込みアクリルゴム形成成分 (a-I) × アクリルゴム形成成分 (a-I) の重合転化率) + (仕込みアクリルゴム形成成分 (a-II) × アクリルゴム形成成分 (a-II) の重合転化率)] } × 100

【0156】ハ) シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 3) について

シリコーンゴム含有量 (%) = { (仕込みシリコーンゴム形成成分 (b) 量 × シリコーンゴム形成成分 (b) の重合転化率) / [(仕込みシリコーンゴム形成成分 (b) 量 × シリコーンゴム形成成分 (b) の重合転化率) + (仕込みアクリルゴム形成成分 (a) × アクリルゴム形成成分 (a) の重合転化率)] } × 100

【0157】[ゲル含量] 試料を室温にてトルエンに24時間浸漬し、12000rpmにて60分間遠心分離し、試料中のトルエン不溶分の重量分率 (%) を測定した。

【0158】[平均粒子径] 測定装置としてパシフィック・サイエンティフィック (PACIFIC SCIENTIFIC) 社製のNICOMP MODEL370 粒子径アナライザーを用いて、動的光散乱法により体積粒子径を測定した。

【0159】[アイゾット衝撃強度] ASTM D-256 に準じて、各温度 (23℃および0℃) でノッチつき1/4インチバーで測定した。なお、実施例1および比較例1においては、サンシャインウェザーオーメーターで1000時間暴露した試験片についても同様に測定した。

【0160】[落錘衝撃強度] 射出成形によって作製した150mm×100mm×2mmの板状成形体について、23℃での半数破壊エネルギー (落錘重量×高さ) で評価した (kg・m)。

【0161】[流動性] (株)ファナック製のFAS100B射出成形機を用い、シリンダー温度250℃、射出圧力1350kgf/cm²にて、厚さ3mmのスパイラル形状金型内における樹脂の流動長を測定した。

【0162】実施例1

(1) シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 1) の製造

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに以下に記載の成分を仕込んで

だ。

【0163】

成分	量(部)
純水	225
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)	0.06

【0164】つぎに系をチッソガス置換しながら40℃に昇温し、以下のアクリルゴム形成成分(a-①)を一

括で追加した。

【0165】

成分	量(部)
アクリル酸ブチル(BA)	5
メタクリル酸アリル(AIMA)	0.01
γ-メタクリロイルオキシプロピル	
ジメトキシメチルシラン(DSMA)	0.1
クメンハイドロパーオキシサイド(CHP)	0.01

【0166】5分間攪拌したのち、純水5部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.15部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA)0.004部からなる水溶液を添加して重合を開始させて1時間攪拌した。純水25部、SDBS0.64部からなる水溶液を追加後、以下のアクリルゴム形成成分(a-②)を2時間かけて滴

下追加し、追加終了後1時間の後重合を行なって重合を完結してアクリルゴム(A)粒子を得た。アクリルゴム形成成分(a)(アクリルゴム形成成分(a-①)および(a-②)の両成分)の重合転化率は99.0%であった。このアクリルゴム(A)粒子の平均粒子径は0.13μmであった。

【0167】

成分	量(部)
BA	25
AIMA	0.29
DSMA	0.5
CHP	0.05

【0168】別に、シリコーンゴム原料(シリコーンゴム形成成分(b))として以下の成分の混合液をホモミキサーで10000rpmで5分間攪拌してエマルジョ

ンを調製した。

【0169】

成分	量(部)
純水	90
SDBS	0.5
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	70
テトラエトキシシラン(TEOS)	2
DSMA	1

【0170】前記シリコーンゴム原料のエマルジョンを前記アクリルゴム(A)粒子のエマルジョンに一括添加した。系を約50分かけて90℃に昇温したのち、純水18部、ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)2部からなる水溶液を添加し、系をpH1.4の酸性にした。90℃で5時間反応させたのち、25℃に冷却して20時間保持し、水酸化ナトリウム水溶液でpHを8.2に戻して重合を完結させた。シリコーンゴム原料の重合転化率は84.0%であった。固形分濃度は20.2

%で、平均粒子径が0.18μm、ゲル含量が90.3%、シリコーンゴム含有量が66.7%のシリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)のエマルジョンを得た。

【0171】(2)シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G1)の製造

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに以下に記載の成分を一括して仕込んだ。

【0172】

成分	量(部)
純水	230
シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)(固形分)	70
SFS	0.2
硫酸第一鉄	0.002
EDTA	0.008

【0173】つぎに、以下の成分の混合物を45℃で2

時間かけて滴下追加し、追加終了後も30分攪拌を続

け、重合を完結させた。

成分
メタクリル酸メチル (MMA)
BA
CHP

【0175】MMA、BAの共重合転化率は98.9%で、エマルジョンの固形分濃度は30.2%であった。このグラフト共重合体粒子の平均粒子径は0.20 μ mであった。

【0176】ついで、このエマルジョンに塩化カルシウム2部を加えて凝固させたのち、脱水乾燥してシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G1)の

成分
塩化ビニル樹脂
グラフト共重合体粒子(G1)
スズ系安定剤
滑剤
充填剤
高分子加工助剤

【0179】なお、塩化ビニル樹脂は鐘淵化学工業(株)製：カネビニールS1008、スズ系安定剤は日東化成(株)製：N-2000E、滑剤はヘキスト(Hoechst)社製：ヘキストワックスE(Hoechst-Wachse)、充填剤は堺化学(株)製：R-650、高分子加工助剤は鐘淵化学工業(株)製：カネエースPA-20を用いた。

【0180】得られた成形直後の試験片を用いて、アイゾット衝撃強度を23℃および0℃で測定した。また、サンシャインウェザーオーメーターで1000時間暴露した試験片についても同じ試験を行なった。結果を表1に示す。

【0181】比較例1

(1)シリコン変性アクリルゴム粒子(D1')の製造(従来法による製造)

実施例1においてアクリルゴム形成成分(a-①)のAIMAを0.05部、アクリルゴム形成成分(a-②)のAIMAを0.25部用いて、アクリルゴム形成成分(a-①)とアクリルゴム形成成分(a-②)のAIM

表 1

実施例番号	アイゾット衝撃強度(kg・cm/cm)			
	成形直後		1000時間暴露後	
	23℃	0℃	23℃	0℃
1	75	8.5	55	6.6
比較例1	66	7.8	45	5.9

【0185】表1の結果から、アクリルゴムの架橋密度に分布をもたせるようにして製造した本発明のシリコン変性アクリルゴム粒子(D1)を用いたグラフト共重

【0174】

量(部)
27
3
0.05

粉末を得た。なお、グラフト共重合体粒子のゲル含量は93.8%であった。

【0177】(3)塩化ビニル樹脂組成物の調製
以下に示す配合物を180℃に調節した熱ロールで5分間混練したのち、190℃で15分圧縮成形することにより試験片を作製した。

【0178】

量(部)
100
10
2.5
0.5
3.0
2

Aの使用割合を同じにしたほかは実施例1と同様にして、固形分濃度が20.1%で、平均粒子径が0.18 μ m、ゲル含量が90.2%、シリコンゴム含有量が66.7%のシリコン変性アクリルゴム粒子(D1')のエマルジョンを得た。

【0182】(2)シリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G1')の製造
シリコン変性アクリルゴム粒子(D1')を用いたほかは、実施例1の(2)と同様にして、平均粒子径0.20 μ mのシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G1')の粉末を得た。グラフト共重合体粒子(G1')のゲル含量は93.4%であった。

【0183】(3)塩化ビニル樹脂組成物の調製
グラフト共重合体(G1')を用いたほかは、実施例1の(3)と同様にして試験片を作製した。また、アイゾット衝撃強度も実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

【0184】

【表1】

合体粒子は、塩化ビニル樹脂の改質剤として、従来法によって製造したシリコン変性アクリルゴム粒子(D1')を用いたものに比べて高い耐衝撃性を発現し、耐

候性にもすぐれていることがわかる。

【0186】実施例2

(1) シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)の製造
攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温

成分

純水

SDBS

【0188】つぎに系をチッソガス置換しながら40℃
に昇温し、以下のアクリルゴム形成成分(a-I-①)

成分

BA

AIMA

DSMA

CHP

【0190】5分間攪拌したのち、純水1.7部、SF
S0.05部、硫酸第一鉄0.0003部、EDTA
0.001部からなる水溶液を添加して重合を開始させ
て1時間攪拌した。純水8.3部、SDBS0.213
部からなる水溶液を追加後、以下のアクリルゴム形成成
分(a-I-②)を2時間かけて滴下追加し、追加終了
後1時間の後重合を行なって重合を完結してアクリルゴ

成分

BA

AIMA

DSMA

CHP

【0192】別に、シリコーンゴム原料(シリコーンゴ
ム形成成分(b))として以下の成分の混合液をホモミ
キサーで10000rpmで5分間攪拌してエマルジョ

成分

純水

SDBS

D4

TEOS

DSMA

【0194】前記シリコーンゴム原料のエマルジョンを
前記アクリルゴム(AI)粒子のエマルジョンに一括添
加した。系を約50分かけて90℃に昇温したのち、純
水6部、DBSA0.7部からなる水溶液を添加し、系
をpH1.3の酸性にした。90℃で5時間反応させた
のち、25℃に冷却して20時間保持し、水酸化ナトリ
ウム水溶液でpHを8.1に戻して重合を完結させた。
シリコーンゴム原料の重合転化率は83.8%であっ

成分

BA

AIMA

CHP

【0197】つづいて、さらに以下のアクリルゴム形成
成分(a-II-②)を2.5時間かけて滴下追加して、
追加終了後30分間攪拌を続けて、重合を完了させ、シ

度計を備えた5口フラスコに以下に記載の成分を仕込ん
だ。

【0187】

量(部)

75.3

0.02

を一括で追加した。

【0189】

量(部)

1.7

0.017

0.033

0.003

ム(AI)粒子を得た。アクリルゴム形成成分(a-
I)(アクリルゴム形成成分(a-I-①)および(a-
I-②)の両成分)の重合転化率は98.9%であっ
た。このアクリルゴム(AI)粒子の平均粒子径は0.
13μmであった。

【0191】

量(部)

8.3

0.083

0.17

0.017

ンを調製した。

【0193】

量(部)

30

0.17

20

0.67

0.33

た。得られたエマルジョンの固形分濃度は18.8%
で、平均粒子径が0.18μmであった。

【0195】つぎに、純水108部、SFS0.15
部、硫酸第一鉄0.001部、EDTA0.004部を
一括でさらに仕込み、40℃で以下のアクリルゴム形成
成分(a-II-①)を2時間かけて滴下追加して、追加
終了後も30分間攪拌を続けた。

【0196】

量(部)

30

0.1

0.06

リコーン変性アクリルゴム粒子(D2)を含むエマルジ
ョンを得た。なお、このときのアクリルゴム形成成分
(a-II)(アクリルゴム形成成分(a-II-①)およ

び (a-II-②) の両成分) の重合転化率は 98.5% であり、エマルジョンの固形分濃度は 29.8% であった。得られたシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 2)

成分

BA
A I M A
CHP

量 (部)

40
0.6
0.08

【 0199 】 (2) シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子 (G 2) の製造
攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温

成分

純水
シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 2) (固形分)
S F S
硫酸第一鉄
E D T A

量 (部)

230
80
0.2
0.002
0.008

【 0201 】 つぎに、以下の成分の混合物を 45℃ で 2 時間かけて滴下追加し、追加終了後も 30 分間攪拌を続

成分

MMA
CHP

量 (部)

20
0.03

【 0203 】 MMA の重合転化率は 99.1% で、エマルジョンの固形分濃度は 30.3% であった。このグラフト共重合体粒子の平均粒子径は 0.28 μm であった。

【 0204 】 ついで、このエマルジョンに塩化カルシウム 2 部を加えて凝固させたのち、脱水乾燥してシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子 (G 2) の粉末を得た。グラフト共重合体粒子のゲル含量は 95.6% であった。

【 0205 】 (3) 塩化ビニル樹脂組成物の調製
実施例 1 の (3) に示す配合において、グラフト共重合体粒子 (G 1) をグラフト共重合体粒子 (G 2) にかえたほかは、実施例 1 と同様にして試験片を作製した。

【 0206 】 得られた試験片を用いて、アイゾット衝撃強度を 23℃ および 0℃ で測定した。結果を表 2 に示す。

【 0207 】 比較例 2

(1) シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 2') の製造 (従来法による製造)

実施例 2 において、アクリルゴム形成成分 (a-II-①) の A I M A の量を 0.3 部、アクリルゴム形成成分

の平均粒子径は 0.26 μm、ゲル含量は 95.2% であり、シリコーンゴム含有量は 18.0% であった。

【 0198 】

度計を備えた 5 口フラスコに以下に記載の成分を一括して仕込んだ。

【 0200 】

け、重合を完結させた。

【 0202 】

(a-II-②) の A I M A の量を 0.4 部用いて、アクリルゴム形成成分 (a-II-①) とアクリルゴム形成成分 (a-II-②) の A I M A の使用割合を同じにしたほかは実施例 2 と同様にして、固形分濃度は 29.7% で、平均粒子径が 0.26 μm、ゲル含量が 95.8%、シリコーンゴム含有量が 18.0% のシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 2') のエマルジョンを得た。

【 0208 】 (2) シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子 (G 2') の製造

シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 2') を用いたほかは、実施例 2 の (2) と同様にして、平均粒子径 0.28 μm のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子 (G 2') の粉末を得た。ゲル含量は 95.4% であった。

【 0209 】 (3) 塩化ビニル樹脂組成物の調製
グラフト共重合体 (G 2') を用いたほかは、実施例 2 の (3) と同様にして試験片を作製した。また、アイゾット衝撃強度も実施例 2 と同様にして測定した。結果を表 2 に示す。

【 0210 】

【 表 2 】

表 2

実施例番号	アイゾット衝撃強度 (kg · cm / cm)	
	23℃	0℃
2	135	10.9
比較例 2	126	9.8

【0211】表2の結果から、塩化ビニル樹脂の改質剤として、アクリルゴムの架橋密度に分布をもたせるようにして製造した本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)を含有したグラフト共重合体粒子を用いた場合は、従来法によって製造したシリコーン変性アクリルゴム粒子(D2')を含有したグラフト共重合体粒子を用いたものに比べて高い耐衝撃性を発現することがわかる。

成分	量(部)
純水	47.7
SDBS	0.13
D4	25
DSMA	0.5

【0214】得られたエマルジョンを攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに一括で仕込んだ。系を約50分かけて90℃に昇温したのち、純水2.3部、DBSA0.25部からなる水溶液を添加し、系をpH1.6の酸性にした。90℃で5時間反応させたのち、25℃に冷却して20時間保持し、水酸化ナトリウム水溶液でpHを8.3に戻して重合を完結させた。シリコーンゴム原料の重合転化率は88.0%であった。得られたエマルジョンの固

成分	量(部)
BA	30
AIMA	0.15
CHP	0.06

【0217】2時間攪拌したのち、さらに以下のアクリルゴム形成成分(a-(ii))を3時間かけて滴下追加して、追加終了後30分間攪拌を続けて重合を完了させ、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D3)を含むエマルジョンを得た。なお、このときのアクリルゴム形成成分(a)(アクリルゴム形成成分(a-(i))およ

成分	量(部)
BA	45
AIMA	0.9
CHP	0.09

【0219】(2)シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(G3)の製造
攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温

成分	量(部)
純水	230
シリコーン変性アクリルゴム粒子(D3)(固形分)	60
ロジン酸ナトリウム	0.34
SFS	0.2
硫酸第一鉄	0.002
EDTA	0.008

【0221】つぎに、以下の成分の混合物を60℃で4時間かけて滴下追加し、追加終了後も1時間攪拌を続

成分	量(部)
スチレン(ST)	30

【0212】実施例3

(1)シリコーン変性アクリルゴム粒子(D3)の製造
シリコーンゴム原料(シリコーンゴム形成成分(b))として以下の成分の混合液をホモキサーで10000rpmで5分間攪拌したのち、圧力300kgf/cm²に設定した高圧ホモジナイザーに2回通してエマルジョンを調製した。

【0213】

成分	量(部)
純水	47.7
SDBS	0.13
D4	25
DSMA	0.5

形分濃度は30.0%で、平均粒子径が0.27μmであった。

【0215】つぎに純水184部、オレイン酸ナトリウム0.22部を加えて、60℃に昇温した。以下のアクリルゴム形成成分(a-(i))を一括で加えて30分間攪拌したのち、純水5部、SFS0.2部、硫酸第一鉄0.002部、EDTA0.008部からなる水溶液を一括で添加して重合を開始した。

【0216】

成分	量(部)
BA	30
AIMA	0.15
CHP	0.06

び(a-(ii))の両成分)の重合転化率は99.5%であり、エマルジョンの固形分濃度は28.9%であった。得られたシリコーン変性アクリルゴム粒子(D3)の平均粒子径は0.35μm、ゲル含量は95.3%であり、シリコーンゴム含有量は22.4%であった。

【0218】

成分	量(部)
BA	45
AIMA	0.9
CHP	0.09

度計を備えた5口フラスコに以下に記載の成分を一括して仕込んだ。

【0220】

成分	量(部)
純水	230
シリコーン変性アクリルゴム粒子(D3)(固形分)	60
ロジン酸ナトリウム	0.34
SFS	0.2
硫酸第一鉄	0.002
EDTA	0.008

け、重合を完結させた。

【0222】

成分	量(部)
スチレン(ST)	30

アクリロニトリル (AN)
CHP

10
0.1

【0223】ST、ANの重合転化率は99.0%で、エマルジョンの固形分濃度は30.3%であった。このグラフト共重合体粒子 (G3) の平均粒子径は0.41 μm 、ゲル含量は93.3%であった。

【0224】(3) AN-ST共重合体樹脂組成物の調製

まず、AN-ST共重合体のエマルジョンを以下の操作にしたがって調製した。攪拌機、還流冷却器、チッ素ガス吹き込み口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、以下の成分を一括して仕込んだ。

【0225】

成分	量 (部)
純水	200
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム	1.0
SFS	0.4
硫酸第一鉄	0.0025
EDTA	0.01

【0226】つぎに、系をチッ素ガス置換して、攪拌しながら65℃に昇温し、65℃に到達後、以下の単量体混合物を6時間かけて滴下した。また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムを重合1時間目に0.5部、3時

間目に0.5部追加した。追加後、1時間攪拌をつづけて重合を完了し、AN-ST共重合体のエマルジョンを得た。

【0227】

成分	量 (部)
ST	70
AN	30
CHP	0.2

【0228】このエマルジョンの固形分濃度は33.0%であり、このときの単量体混合物の重合転化率は98.8%であった。

【0229】つぎに、このAN-ST共重合体のエマルジョンと(2)で得られたグラフト共重合体粒子 (G3) のエマルジョンとをシリコーン変性アクリルゴム量が固形分換算で20%になるように混合して、シリコーン変性アクリルゴム系AN-ST樹脂 (Si/Ac-AN-ST樹脂) のエマルジョンを得た。ついで、塩化カルシウム2部を加えて凝固させ、凝固スラリーを脱水乾燥してSi/Ac-AN-ST樹脂粉体を得た。

【0230】ついで、得られたSi/Ac-AN-ST樹脂粉体100部に対して、フェノール系安定剤 (旭電化工業 (株) 製、AO-20) 0.2部およびエチレンビスステアリルアמיד0.5部を配合し、単軸押出機 (田端機械 (株) 製、HW-40-28) で熔融混練し、ペレットを製造した。このペレットを (株) ファナック製のFAS100B射出成形機を用いてシリンダー温度240℃に設定してアイゾット試験片、板状成形体を作製した。得られたアイゾット試験片を用いて23℃、-30℃においてアイゾット衝撃強度を、また得られた板状成形体を用いて23℃において落錘衝撃強度をそれぞれ評価した。また、得られたペレットを用いて流動性の評価をした。結果を表3に示す。

【0231】比較例3

(1) シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D3') の製造 (従来法による製造)
実施例3においてアクリルゴム形成成分 (a-(i))

のAIMAの量を0.42部、アクリルゴム形成成分 (a-(ii)) のAIMAの量を0.63部用いて、アクリルゴム形成成分 (a-(i)) とアクリルゴム形成成分 (a-(ii)) におけるAIMAの使用割合を同じにしたほかは実施例3と同様にして、シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D3') のエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの固形分濃度は29.7%であり、シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D3') の平均粒子径は0.35 μm 、ゲル含量は95.1%、シリコーンゴム含有量は22.4%であった。

【0232】(2) シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子 (G3') の製造
シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D3') を用いたほかは、実施例3の(2)と同様にして、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子 (G3') の粉末を得た。得られたグラフト共重合体粒子 (G3') の平均粒子径は0.40 μm 、ゲル含量は93.2%であった。

【0233】(3) AN-ST共重合体樹脂組成物の調製
グラフト共重合体 (G3') のエマルジョンを用いたほかは、実施例3の(3)と同様にしてSi/Ac-AN-ST樹脂を調製した。また、実施例3の(3)と同様にしてアイゾット試験片、板状成形体を作製して、アイゾット衝撃強度、落錘衝撃強度および流動性を評価した。結果を表3に示す。

【0234】

【表3】

表 3

実施例番号	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)		落錘強度 (kg・m)	流動性 (mm)
	23℃	-30℃	23℃	
3	19.2	7.5	6.2	740
比較例 3	14.5	6.4	5.3	690

【0235】表3の結果から、アクリルゴムの架橋密度に分布をもたせるようにして製造した本発明のSi/Ac-AN-ST樹脂は、従来法によって製造したSi/Ac-AN-ST樹脂と比べて高い耐衝撃性を発現するばかりでなく流動性にもすぐれることがわかる。

【0236】実施例4

実施例1で得られたグラフト共重合体粒子(G1)30部とポリエチレンテレフタレート(鐘紡(株)製、EFG-85A)100部とを混合して、2軸押出機(池見鉄工(株)製、PCM-30)で熔融混練し、ペレットを製造した。このペレットを(株)ファナック製のFAS100B射出成形機を用いてシリンダー温度270℃に設定してアイゾット試験片を作製し、23℃でアイゾット衝撃強度を評価した。結果を表4に示す。

【0237】実施例5

実施例3のSi/Ac-AN-ST樹脂100部とポリカーボネート(三菱化学(株)製、ノバレックス7025PJ)100部とを混合して、実施例4と同様にし

て、1/8インチバーのアイゾット試験片を作製し、23℃でアイゾット衝撃強度を評価した。結果を表4に示す。

【0238】比較例4

実施例4のグラフト共重合体粒子(G1)のかわりに比較例1のグラフト共重合体粒子(G1')を用いたほかは、実施例4と同様にしてアイゾット試験片を作製し、23℃でアイゾット衝撃強度を評価した。結果を表4に示す。

【0239】比較例5

実施例5で用いたSi/Ac-AN-ST樹脂のかわりに比較例3のSi/Ac-AN-ST樹脂を用いたほかは、実施例5と同様にしてアイゾット試験片を作製し、23℃でアイゾット衝撃強度を評価した。結果を表4に示す。

【0240】

【表4】

表 4

実施例番号	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)
	23℃
4	18
5	48
比較例 4	14
比較例 5	40

【0241】表4の結果から、各種エンジニアリングプラスチックの改質剤として、アクリルゴムの架橋密度に分布をもたせるようにして製造した本発明のグラフト共重合体粒子またはSi/Ac-AN-ST樹脂を用いた場合は、従来法によって製造したグラフト共重合体粒子またはSi/Ac-AN-ST樹脂を用いた場合に比べて高い耐衝撃性を発現することがわかる。

【0242】

【発明の効果】本発明によれば、アクリルゴムとシリコ

ーンゴムからなるシリコーン変性アクリルゴムにおいて、アクリルゴムの架橋密度に分布をもたせるようにして製造したシリコーン変性アクリルゴムを用いて熱可塑性樹脂の改質剤であるグラフト共重合体粒子を得ることができ、該グラフト共重合体粒子と熱可塑性樹脂との配合物からなる熱可塑性樹脂組成物は、従来のシリコーン変性アクリルゴムを用いたものに比べて耐衝撃性および耐候性にすぐれたものとなる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 AA01W BC03W BC04W BC06W
BC07W BC09W BD04W BG06W
BN06W BN15W BN22X CF00W
CG00W CH07W CL00W
4J026 AA45 AB44 AC18 AC32 BA05
BA06 BA10 BA25 BA27 BA31
BB02 DA04 DA07 DA15 DB04
DB15 FA03 GA01 GA08 GA09